

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-180718

(43)Date of publication of application : 11.07.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

(21)Application number : 07-341148

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1995

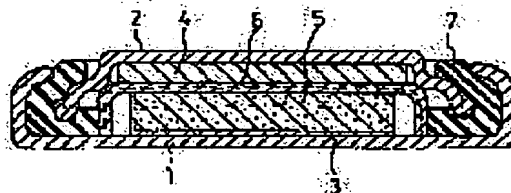
(72)Inventor : NAGAYAMA MASATOSHI  
OKAMURA KAZUHIRO  
NITTA YOSHIKI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having a large electric capacity, which can be used over a wide voltage range, by using plural compound oxide, which contains 3d transition metals and lithium and which have a different electrode characteristic from each other, as the active material.

**SOLUTION:** As the active material for nonaqueous electrolyte secondary battery, at least two compound oxide, which contains 3d transition metals and lithium and which have a different electrode characteristic from each other, are used. As the 3d transition metals, at least one kind is selected among a group of Ni, Co, Mn, Fe and Ti. As the compound oxide, at least one of low-temperature  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and rhombic system  $\text{LiMnO}_2$  and at least one kind selected among a group of high-temperature type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  are desirable. For example, use over a wide voltage range is enabled by mixing the compound oxide having an operating voltage different from each other. Furthermore, the operating voltage can be raised.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3229531

[Date of registration]

07.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE LEFT BLANK**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-180718

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 7 月 11 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/58

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/58

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-341148

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 12 月 27 日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 永山 雅敏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 岡村 一広

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 新田 芳明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 広い電圧範囲での使用が可能で、電気容量が大きくかつ高エネルギー密度の非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 遷移金属とリチウムを含み、電極特性の異なる少なくとも二種の複合酸化物、例えば  $\text{LiMnO}_2$  と高温型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  のようにそれぞれ作動電圧の異なるものを活物質とする正極を用いることにより、個々の複合酸化物の優れた特性を引き出し、短所を相互に補完させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3d 遷移金属とリチウムを含み、電極特性の異なる少なくとも二種の複合酸化物を活物質とする正極を具備する非水電解液二次電池。

【請求項 2】 前記 3d 遷移金属が、ニッケル、コバルト、マンガン、鉄及びチタンからなる群より選択される少なくとも一種である請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 前記複合酸化物が、低温型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  および  $\text{LiMnO}_2$  のうち少なくとも一方と、高温型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$  および  $\text{LiNiO}_2$  からなる群より選択される少なくとも一種である請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 前記複合酸化物が、 $\text{LiCoO}_2$  および  $\text{LiNiO}_2$  である請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池、特にその正極の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウムと 3d 遷移金属の複合酸化物が知られている。その中で特に最近では、安価な材料として、リチウムとマンガンの複合酸化物の研究が盛んである。例えば、米国特許第 4507371 号 (M. M. Thackeray et al.) には空間群  $Fd\bar{3}m$  に属するいわゆる高温型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  について、特開昭 42-40117 号公報 (M. M. Thackeray) には、高温型と同じ結晶系を有する低温で合成した  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  について報告されている。また、Chemistry Express Vol. 7, 193 (1992) (Ohzuku et al.) や特開平 6-349494 号公報には空間群  $Pm\bar{2}n$  に属する斜方晶系の  $\text{LiMnO}_2$  について報告されている。これらを活物質に用いて、リチウムを吸蔵、放出することができる炭素材料等の負極活物質とを組み合わせることにより、高電圧、高エネルギー密度の非水電解液二次電池の開発が進められている。

【0003】一般に、非水電解液二次電池に用いられる活物質は、主活物質であるリチウムにコバルト、ニッケル、マンガンをはじめとする 3d 遷移金属を固溶させた複合酸化物からなる。その用いられる 3d 遷移金属の種類によって、電気容量、可逆性、作動電圧などの電極特性が異なる。例えば、 $\text{LiCoO}_2$  のようにコバルトを固溶させた複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解液二次電池は、4V といった高い電圧では良好な可逆性を示すが、3V 以下の電圧領域で可逆性は悪化する。一

方、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  のようにチタンを固溶させた複合酸化物を活物質に用いた非水電解液二次電池は、1.5V というような低い電圧領域で優れた可逆性を示す。電池は、その活物質に用いた酸化物自身の元来有している作動電圧に応じた範囲で使用しなければ、良好な電気容量や、可逆性が得られない。従って、仮にその電圧範囲からはずれた場合には、可逆性等の電極特性は著しく低下する。そのため、可逆性を示す限られた電圧範囲内で使用され、利用できる電気容量は限られる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、使用可能な電圧範囲が広く、かつ高容量の活物質が望まれる。また、作動電圧を高くすることによるエネルギー密度の向上が望まれる。これらの活物質材料にさらに他の 3d 遷移金属を固溶させることにより、電極特性を改善する試みもあるが、3d 遷移金属の組み合わせによっては固溶させることが困難である。また、固溶化できたとしても、温度や組成比などの合成条件によっては、得られた固溶体は、構造的にリチウムを放出あるいは脱離しにくく、電池の活物質として用いた場合、電気容量等の電極特性がかえって低下する場合がある。本発明は、広い電圧範囲での使用を可能とし、大きな電気容量を有する非水電解液二次電池を提供することを目的とする。また、作動電圧を高くすることにより、高エネルギー密度の非水電解液二次電池を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池は、3d 遷移金属とリチウムを含み、電極特性の異なる少なくとも二種の複合酸化物を活物質に用いることで、個々の活物質が有する長所を引き出し、短所を相互に補完するものである。例えば、作動電圧の異なる複合酸化物を混合することにより、広い電圧範囲での使用が可能になる。また、作動電圧を高くすることができる。さらには、その電圧領域で示す電気容量、可逆性などの電極特性を、個々の酸化物が元来有する電極特性よりも向上させることができる。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池は、3d 遷移金属とリチウムを含み、電極特性の異なる少なくとも二種の複合酸化物を活物質とする正極を具備するものである。物質は、元来、その熱力学的、構造的、または電子的因子により固有のポテンシャルを有している。すなわち、活物質が電池内部で電気化学的な酸化・還元反応を起こす際、その酸化・還元電位は活物質の構成元素、組成、構造、電子状態などにより決定される。そこで、ポテンシャルの異なる活物質材料を混合することにより、相乗効果によって幅広い電圧領域で良好な電極特性を示す活物質を得ることができる。また、前記 3d 遷移金属が、ニッケル、コバルト、マンガン、鉄及びチタンからなる群より選択される少なくとも一種である

ことが好ましい。

【0007】さらに、前記3d遷移金属が、低温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ および斜方晶系 $\text{LiMnO}_2$ のうち少なくとも一方と、高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ および $\text{LiNiO}_2$ からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。低温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ および斜方晶系 $\text{LiMnO}_2$ は、ともに電気容量は大きいものの、作動電圧は約3Vと低い。一方、高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ および $\text{LiNiO}_2$ は、作動電圧は約4Vと高い値を示すものの、容量は比較的小さい。ここで、高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は700℃以上の温度で、また、低温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は400℃以下の温度でそれぞれ合成したものであり、ともに同じ結晶構造を有するが、電極特性は大きく異なる。例えば、本来なら4Vといった高い電圧領域で作動しにくい低温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ や、斜方晶系の $\text{LiMnO}_2$ 等の含リチウムマンガン酸化物に、3Vのような電圧領域での電気容量や可逆性がこれらの材料に比べて乏しいものの、4V領域で高い活性を示す高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等を混合したものを活物質に用いることにより、これらの酸化物が相互に他方の活性度の低い領域での電気容量、可逆性等の電極特性を補うことができる。つまりこれらを単独で活物質に用いた場合に比べて幅広い電圧領域で電気化学的酸化・還元反応を起こし、その結果、高容量の非水電解液二次電池を得ることができる。また、平均作動電圧の向上により高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池を得ることができる。高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に代えて $\text{LiCoO}_2$ または $\text{LiNiO}_2$ を用いても同様の効果が得られる。また、 $\text{LiCoO}_2$ および $\text{LiNiO}_2$ を混合したものを活物質に用いても良い。4V領域で平坦な電位を維持する $\text{LiCoO}_2$ と、 $\text{LiCoO}_2$ に比べて4V領域での電位に平坦性はないが、電気容量が大きい $\text{LiNiO}_2$ 等を混合したものを活物質に用いることにより、維持電圧、電気容量および可逆性等が同様に向上する。

#### 【0008】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面を参照しながら説明する。本実施例では、 $\text{LiMnO}_2$ と高温で合成した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を混合したものを活物質に用いた。 $\text{LiMnO}_2$ は、リチウム基準で約2.9Vで平坦な放電特性を示す。高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、同じくリチウム基準で約4Vで平坦な放電特性を示す。また、3V領域で非常に大きな電気容量を得ることができる。しかし、一方で4V領域での電気容量は小さい。本実施例中の活物質に用いた $\text{LiMnO}_2$ は、原料として水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )とマンガナイト( $\gamma\text{-MnOOH}$ )を用いた。これらをリチウムとマンガンの原子の数

の比が1:1となるように秤量、混合した後、99℃以上の温度で、湿度17.05(kg-水蒸気/kg-乾燥空気)以上になるよう水蒸気を飽和させた空気雰囲気中に3時間放置することによって、 $\text{LiMnO}_2$ を合成した。高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、上記と同様の水酸化リチウムとマンガナイトを、リチウムとマンガンの原子の数の比が1:2となるように秤量、混合した後、空気雰囲気下、温度900℃で30時間焼成して合成した。

【0009】このようにして得られた $\text{LiMnO}_2$ および高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ をそれぞれ40重量部、導電材としてカーボンブラック15重量部、結着剤としてポリ4フッ化エチレン樹脂粉末5重量部を混合して正極合剤を作製した。このようにして得られた正極合剤を用いて図1に示すコイン型非水電解液二次電池を作製した。耐有機電解液性のステンレス鋼製の正極ケース1の内側には、同じくステンレス鋼製の集電体3がスポット溶接されている。集電体3の上面には上記正極合剤からなる正極5が圧着されている。正極5の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ6が配置されている。正極ケース1の開口部には、下方に金属リチウムからなる負極4を接合した封口板2が、ポリプロピレン樹脂製のガスケット7を挟んで配されており、これにより電池は密封されている。封口板2は、負極端子を兼ね、正極ケース1と同様のステンレス鋼製である。電池の直径は20mm、電池総高は1.6mmである。電解液には、炭酸エチレンと1,3-ジメトキシエタンを等体積混合したものを溶媒とし、これに溶質として過塩素酸リチウムを1mol/リットル溶解させたものを用いた。

【0010】〔比較例〕 $\text{LiMnO}_2$ を単独で活物質として用い、これを80重量部、導電材としてカーボンブラック15重量部および結着剤としてポリ4フッ化エチレン樹脂粉末5重量部を混合して正極合剤を作製した。この正極合剤を用いて実施例と同様のコイン型非水電解液二次電池を作製した。

【0011】実施例の電池および比較例の電池について充放電試験を行った。充放電試験は、20℃において電流密度を0.33mA/cm<sup>2</sup>とし、電圧4.3Vから2.0Vの範囲で行った。図1に2サイクル目の放電曲線を示す。また表1に、これらの電池の充放電特性を示す。ここでは、電池の放電特性を2.0Vから3.8Vまで(以下、3V領域とする)の容量及び3.8Vから4.3Vまで(以下、4V領域とする)の容量に分けて表す。

#### 【0012】

【表1】

	放電容量 (mAh/g)	
	2.0~3.8V (3V領域)	3.8~4.3V (4V領域)
実施例	138	48
比較例	173	15

【0013】表1からわかるように、 $\text{LiMnO}_2$ と高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を混合したものを活物質に用いた実施例の電池では、 $\text{LiMnO}_2$ のみを活物質に用いた比較例の電池に比べて4V領域での電気容量が向上する。さらに、実施例の電池は、高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が3V領域でも作動するため、比較例の電池のように電気容量が大きく減少することはない。このように、 $\text{LiMnO}_2$ に、その4V領域の電気容量を補うために、4V領域で作動する高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を混合したものを活物質に用いることによって、電池のエネルギー密度を向上させることができる。また、この系において、高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の代わりに4V領域で作動する $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 等を用いても同様の効果が得られる。さらに、上記以外の系として、3V領域で電気容量及び可逆性に優れた低温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と、4V領域で作動する高温型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を混合したもの、または4V領域で平坦な電位を維持するような $\text{LiCoO}_2$ と、 $\text{LiCoO}_2$ に比べて4V領域での電位に平坦性はないが、電気容量が大きい $\text{LiNiO}_2$ 等を混合したものを活物質に用いることにより、維持電圧、電気容量および可逆性において同様の効果が得られる。上記実施例では、活物質材料の具体的な物質名を挙げて説明したが、リチウムと固溶させる3d遷移金属として、ニッケル、コバル\*

\*ト、マンガン、鉄あるいはチタン等を用いた複合酸化物を活物質材料とした場合にも、電極特性を相互に補完することができ、同様の効果が得られる。

#### 【0014】

【発明の効果】本発明によれば、電極特性の異なる少なくとも二種の活物質を混合したものを正極に用いることで、各々の活物質が有している作動電圧を利用し、高い電圧領域での作動による高エネルギー化、さらには低い電圧領域での高容量化を同時に発現できる機能を有する非水電解液二次電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

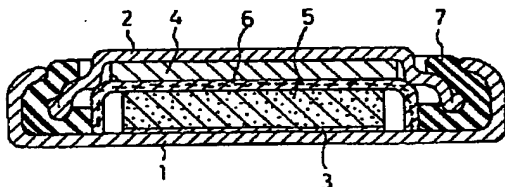
【図1】本発明の実施例のコイン型非水電解液二次電池の縦断面図である。

【図2】同電池の放電曲線を示す特性図である。

#### 【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 集電体
- 4 金属リチウム負極
- 5 正極
- 6 セパレータ
- 7 ガasket

【図1】



【図2】

